

ゼオライト化発泡廃ガラスの開発と その利用

田中 健太
松尾 保成
荒木 宏之
松下 陸
三島悠一郎

日本建設技術株式会社

日本建設技術株式会社

佐賀大学低平地研究センター

佐賀大学大学院工学系研究科

佐賀大学大学院工学系研究科

1. はじめに

低平地は水の集まりやすいところである。そのため多様な汚濁物質が集まるところでもあると言える。近年、国土交通省は全国の一級河川直轄管理区間において、多様化する汚濁物質の対応を検討するために、内分泌攪乱物質やダイオキシン類の基礎的な調査を実施している。また、湖沼や内湾等の閉鎖性水域では、依然として富栄養化の問題がある。さらには、比較的大きな河川中下流部の停滞域においても富栄養化の問題が顕在化してきており、生態系と栄養塩とは大きく関わっていることから、健全な生態系を保全する上でも、河川においても栄養塩の管理が必要になってきている¹⁾。このように、従来、汚濁物質として問題視されてきたSS、BODだけでなく、様々な汚濁(汚染)物質がクローズアップされてきており、今後はそれらの対応策の検討が重要な課題となるだろう。

そこで、本研究では廃ガラスから作られた発泡廃ガラス(以下FWGと示す)の表面をゼオライト化した機能性材料であるゼオライト化発泡廃ガラス(以下Ze-FWGと示す)を用いて、アンモニア性窒素や重金属を除去しようとするものである。本稿では回分式吸着実験により、それらの除去機構及び除去効果を検討した結果を述べる。

2. ゼオライト化発泡廃ガラスについて

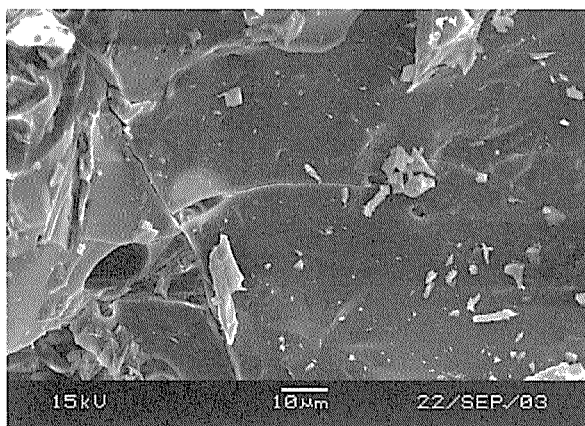
ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩である。主要な化学組成は SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO である。ゼオライトは鉱物として発見された当初は、美しい自形結晶としての鉱物標本とし

ての価値しかないと見えたが、その後ゼオライトの研究が進み、イオン交換能、吸着能、分子ふるい機能や触媒機能を有することが分かった²⁾。

ゼオライトを生成過程において分類すると天然・人工・合成ゼオライトの3種類がある。天然ゼオライトが発見され、その後、人工的に合成された合成ゼオライトが開発され、工業材料として利用されている。天然ゼオライトは安価であるが、機能が落ちる。一方、合成ゼオライトは、機能は高いが高価である。そこで、それらの中間の材料を開発するために石炭灰等の廃棄物を用いてゼオライト化したものが人工ゼオライトである。広義では人工ゼオライトも合成ゼオライトと言える。

開発したZe-FWGは、人工ゼオライトの一つであり、既存の発泡廃ガラスに機能性を付加したものである。Ze-FWGはFWGをアルミン酸ソーダに浸漬し、マイクロ波を照射して製造する。マイクロ波の利用は、従来の一般的手法である水熱合成法に比較し、短時間で製造が可能であるため、製造コストも安価となる。ゼオライト生成の判断基準となる陽イオン交換容量(CEC: Cation Exchange Capacity)は $52.0\text{ meq}/100\text{ g}$ を示し、FWG表面のみをゼオライト化していることを考えれば十分な吸着能を有していると考えられる。また、比較対象の石炭灰から作られた人工ゼオライトは微粉状であるため、使用に当り造粒作業(二次加工)とそれに伴う閉塞作用が発生する。Ze-FWGは二次加工が不要であり、CEC値は、造粒後の石炭灰人工ゼオライトと遜色ないものと考えられる³⁾。図-1にゼオライト化する前後の表面の電子顕微鏡写真を示す。ゼオライト化することでオングストロームオーダーの気孔が付加していることが伺える。

a) FWG



b) Ze-FWG

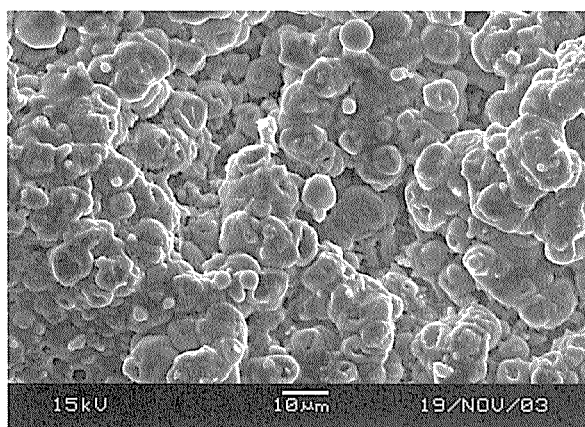


図-1 ゼオライト化前後の電子顕微鏡写真
a): FWG, b): Ze-FWG

3. Ze-FWG の水質浄化特性について

3.1 下水を対象とした回分式実験

(1) 実験方法

Ze-FWG の有機物、窒素、リンに対する物理吸着と化学吸着特性を明らかにするために、下水を用いた回分実験を行った。Ze-FWG (粒径: 10~20mm, CEC: 52.0meq/100g) の他に、浄化能力の向上を確認するために基材であるゼオライト化する前の FWG (粒径: 10~20mm, CEC: 0.6meq/100g) と、一般的な吸着材で吸着能力が高く水処理にも使用されている活性炭 (以下 AC1 と示す) (粒状: 幅×長さ×厚さ = 5mm×3mm×3mm, CEC: 1.1meq/100g) を用いた。CEC は作製した Ze-FWG を粒径 2mm 以下まですりつぶし、Schollenberger 法によって測定した。用いた下水は下水処理場の最初沈殿池流出水である。20℃ 恒温下において下水を 3L 入れたビーカーに各種接触材 (吸着材) をネットに入れそれぞれ投入した。

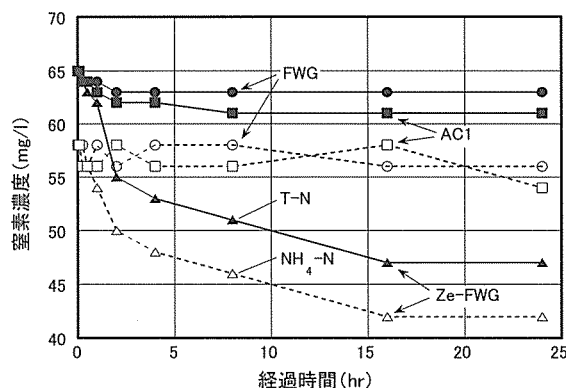


図-2 T-N 及び NH₄-N 濃度の経時変化

各接触材の量は 200g である。ビーカー内の浮遊物が沈殿せず、溶液を均等且つ十分に接触、混合させるためにスターラーによる攪拌と、酸素供給と攪拌の促進のために曝気を行った。採水は実験開始一定時間毎に行った。測定水質項目は、水温、pH、COD_{Mn}、T-N、NH₄-N、NO₃-N、T-P、PO₄-P である。水質分析は、T-N、NH₄-N、NO₃-N、T-P、PO₄-P においては多項目迅速水質分析計 (HACH 社製 DR/2010) を使用し、COD_{Mn} においては下水試験方法に準拠した。

(2) 実験結果と考察

図-2 に T-N 及び NH₄-N 濃度の経時変化を示す。Ze-FWG は NH₄-N に対して他の接触材よりも大きな吸着能を有していることが伺える。NH₄-N に対する FWG や AC1 の物理吸着の影響はほとんどないが、Ze-FWG の陽イオン交換が非常に効果的であるということを示している。NO₃-N は図示していないが、NO₃-N はその初期濃度 3mg/l より増減が見られないため、硝化と脱窒は生じていない。NO₂-N 及び NO₃-N を T-N に対して微量であると思えば、T-N 濃度から NH₄-N 濃度を差し引いたものは Org-N 濃度と見なせるが、全ケースにおいて有機態窒素の吸着減少は実験初期で終了していることが分かる。その後も濃度は殆ど変化していないことから、Org-N の加水分解も生じていない。硝化、脱窒、加水分解は微生物による生化学的反応であり、当然のことではあるが本実験継続時間内での生物膜付着は生じていない。Ze-FWG においても吸着破過した Ze-FWG を低濃度 NaCl による再生⁴⁾や生物ゼオライト法に見られる NH₄-N の吸着と硝化を同時に行わせ、Ze-FWG に吸着した NH₄-N は硝化菌により、酸化態窒素として放出する生物学的再生⁵⁾のいずれの方法も可能であると考えられる。

図-3 に T-P 及び PO₄-P 濃度の経時変化を示す。

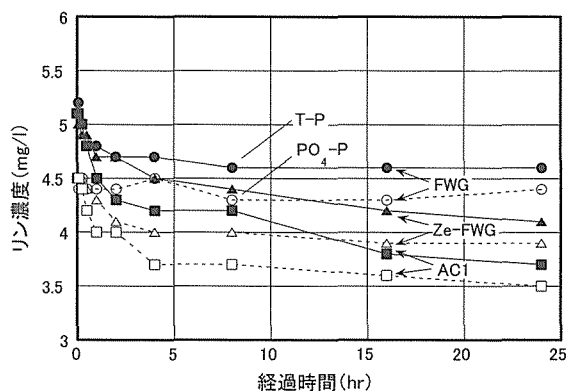


図-3 T-P 及び $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化

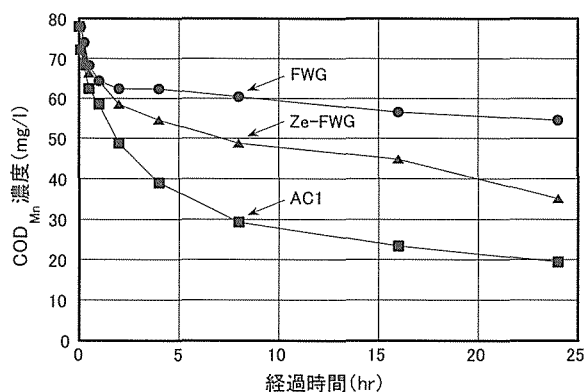


図-4 COD_{Mn} 濃度の経時変化

AC 1による $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度低下は大きく、Ze-FWG、FWG の順で $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去能が小さくなっている。これは、陰イオンの PO_4^{3-} は Ze-FWG による陽イオン交換が行われず、各種接触材の物理的吸着が主であるためである。活性炭による $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の低下が大きかったのは活性炭自体の高い吸着能力もあるが、粒径が他の接触材よりも小さいため、比表面積が大きいのも一因であると考えられる。Org-P に関して FWG による除去は実験初期で終了しているものの、Ze-FWG と AC 1では時間が経過するにつれ減少している。これは FWG の細孔径より Ze-FWG や AC 1のそれが小さいので、より微細な SS 由来や溶解性の Org-P を吸着する能力が高いためであると考えられる。

図-4 は COD_{Mn} 濃度の経時変化を示したものである。実験開始24時間後には AC 1による有機物除去が大きく、20mg/l (除去率75%) まで低下している。また、FWG においては55mg/l (除去率30%)、Ze-FWG においては35mg/l (除去率70%) まで低下しており、FWG 表面をゼオライト化することで、有機物の物理吸着能力も向上したことが伺える。また、AC 1における有機物除去が他に比べて大きいのは、前述した比表面積の影響が大きいものと考えられる。

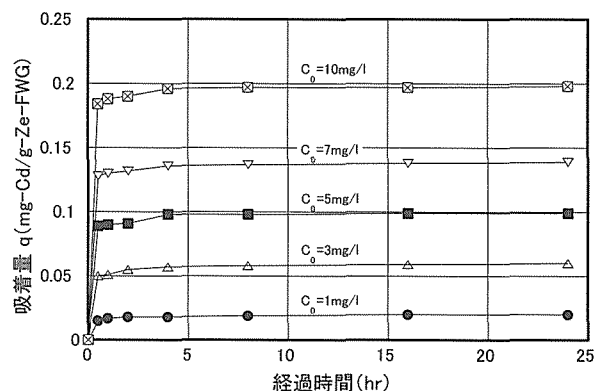


図-5 Cd 吸着量 (Ze-FWG) の経時変化

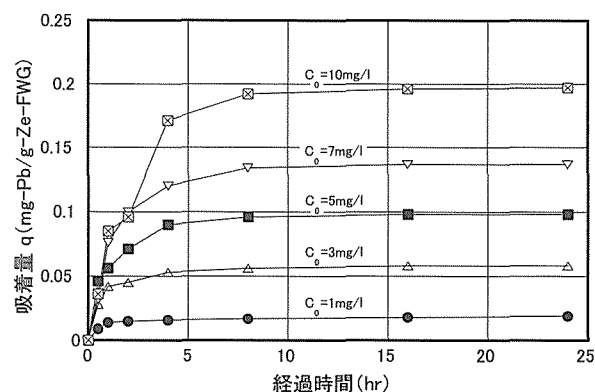


図-6 Pb 吸着量 (Ze-FWG) の経時変化

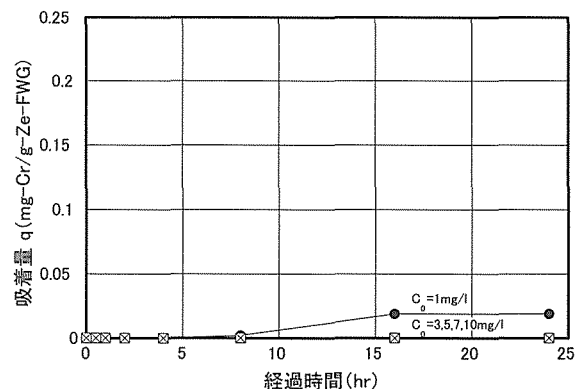


図-7 Cr 吸着量 (Ze-FWG) の経時変化

3.2 重金属を対象とした回分式実験

(1) 実験方法

Ze-FWG の重金属に対する物理吸着と化学吸着特性を明らかにするために、重金属溶液を用いた回分実験を行った。20℃恒温下においてビーカーに対象重金属溶液 3 L と吸着材 150 g を入れ、スターラーにて攪拌した。吸着材には Ze-FWG (単位容積質量: 264kg/m^3 , 粒径: 10~20mm, CEC: $52.0\text{meq}/100\text{mg}$) と今回の実験では Ze-FWG の粒径に近づけた活性炭 (以下 AC 2 と示す) (単位容積質量: 544kg/m^3 , 粒径: 7~9 mm, CEC: $1.1\text{meq}/100\text{mg}$) を用いて回分式吸着実験を行った。

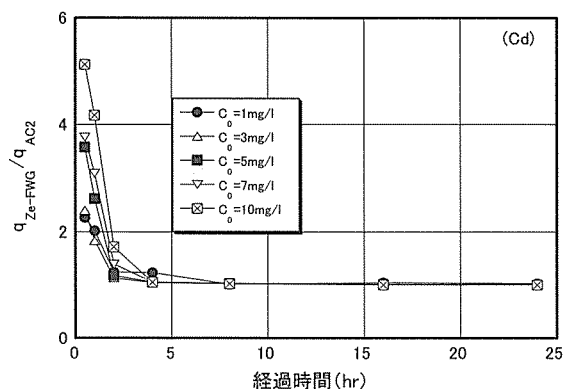


図-8 Cd 吸着量比の経時変化

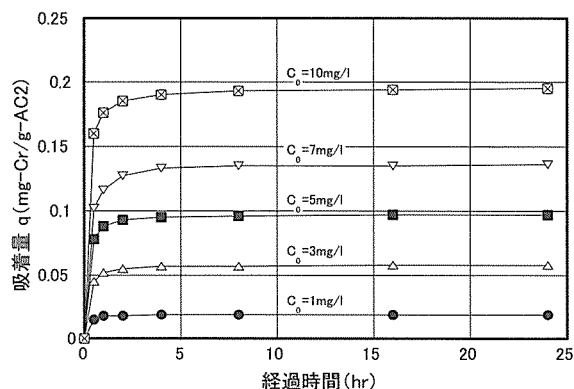


図-10 Cr 吸着量 (AC2) の経時変化

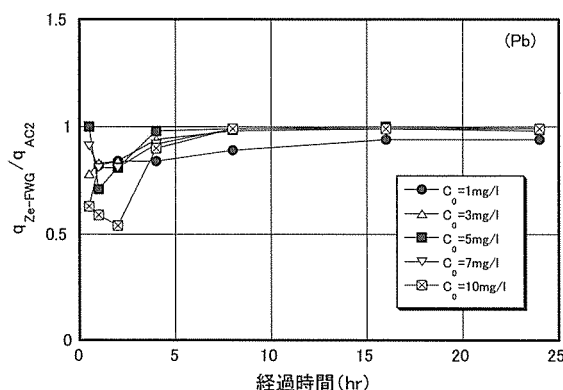


図-9 Pb 吸着量比の経時変化

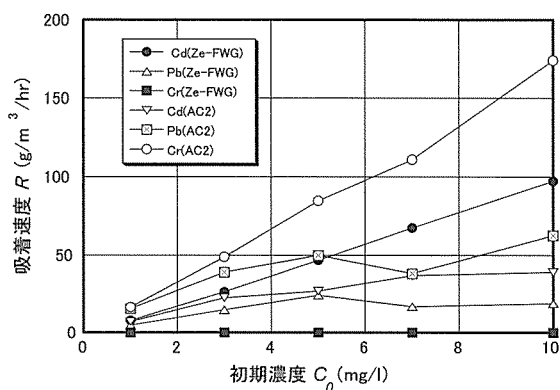


図-11 初期濃度と吸着速度との関係

対象とする重金属は、カドミウム(Cd^{2+})、鉛(Pb^{2+})、六価クロム(Cr^{6+})を選定した。溶液はカドミウム標準液($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)、鉛標準液($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、酸化クロム(CrO_3)をそれぞれ蒸留水で希釈して初期濃度を1, 3, 5, 7, 10mg/lに設定し、調整した。採水は実験開始一定時間毎に行い、対象重金属濃度を多項目迅速水質分析計(HACH社製DR/2010)により測定した。

(2) 実験結果と考察

図-5～7にZe-FWGにおける各重金属の吸着量の経時変化を示す。重金属の吸着量は式(1)により求めた。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_s}{m_a} \quad (1)$$

ここに、 q_t ：時間 t における対象物質の吸着量、 C_0 ：初期対象物質濃度、 C_t ：時間 t における対象物質濃度、 V_s ：溶液の容積、 m_a ：吸着材の質量

図-5から、Cdの吸着量は初期濃度にかかわらず、実験開始0.5hrではほぼ溶液濃度はゼロになり、液相に存在する溶質を完全に吸着している。吸着量は吸着対象物質の存在量の相違から、初期濃度が高い方が大きくなっている。

図-6から、初期濃度の上昇に応じて、溶質の

吸着が終了する時間が増加する傾向にある。Pbにおいても存在する溶質をほぼ完全に吸着していることから、吸着量は同じ初期濃度において、Cdの吸着量とほぼ同じである。

図-7から、初期濃度が1mg/lにおいて、実験開始16時間以降でわずかの吸着量を示しているものの、他の初期濃度においては、全く吸着していない。これは、カドミウムや鉛の標準液に用いたものが Cd^{2+} 、 Pb^{2+} の陽イオンの状態であるのに対して、酸化クロム(CrO_3)はクロム酸イオン(CrO_4^{2-})の陰イオンの状態であったため、Ze-FWGの陽イオン交換能の効果を示さなかったと考えられる。

図-8～9にCdおよびPbに対するZe-FWGとAC2との吸着量比の経時変化を示す。図-8から、初期濃度が高く、実験開始からの経過時間が短いほど、吸着量比は大きい。実験開始4時間程度で吸着量比がほぼ1となり、Ze-FWGとAC2の吸着量が同程度になる。このことから、Ze-FWGは短い滞留時間で用いることにより、より小さな反応槽容積で活性炭よりも高い除去効果を得ることが可能である。

図-9から、吸着量比は実験開始8時間程度で1となり、それ以前では初期濃度による明確な違

いは分からないものの、吸着量比は最小で0.5程度であり、Cd 吸着量比で見られた著しい吸着効果の差はない。

図-10にZe-FWGは今回の実験方法ではCrの吸着効果を示さなかったため、Ze-FWGとAC2との吸着量比ではなく、AC2におけるCr吸着量の経時変化を示す。AC2は陰イオンで存在するクロム酸イオンを良好に吸着することが可能であった。

図-11に初期濃度と吸着速度の関係を示す。吸着速度は反応装置単位容積当たりであり、式(2)より求めた。時間 t は吸着速度が最も大きくなる実験開始0.5hrで考えている。AC2におけるCrの吸着速度が高いことが分かる。CdとPbの吸着では、同じ価数の陽イオンの重金属でも吸着速度が異なることから、種類によって物理吸着の効果や陽イオンの置換能力が異なることが伺える。また、一般的に均質の単相系における吸着速度は初期濃度に比例するが、必ずしもすべてがそうはならなかった。反応装置単位容積当たりの吸着速度を調べることにより、概略の重金属除去量を推定出来る。また、滞留時間0.5hr程度で十分な重金属除去が可能であり、河川等の有機物処理に用いられる滞留時間よりも小さく、コンパクトな施設で処理が行うことが可能である。

$$R = \rho_a \cdot \frac{Dq_t}{Dt} \quad (2)$$

ここに、 R ：反応装置単位容積当たりの吸着速度、 ρ_a ：反応装置単位容積当たりの吸着材の質量、 t ：時間

4. 結 論

本研究では、FWGに機能性を付加したZe-FWGを開発し、その水質浄化特性を明らかにするために下水と重金属を対象とした回分式吸着実験を行った。得られた結果は、以下のとおりである。

- 1) 真比重0.4の表面をゼオライト化することに成功した。マイクロ波を利用した製造は従来、よく利用されてきた水熱合成法と比較し、短時間で製造が可能であることからより安価に製造できる。
- 2) 表面のゼオライトと発泡ガラス内部の微細気孔による相乗効果的物理吸着が可能であること、ゼオライトの陽イオン交換能によるアンモニア、各種重金属類の高い除去が可能であること、陰イオンや有機物の物理吸着もゼオ

ライト化により顕著に向上したことを確認できた。

- 3) Ze-FWGは従来の接触材に比較して、物理、化学、生物学的な水質浄化能が極めて高く、多孔質材料であるFWGとゼオライトの利点を発揮できるいわばハイブリッド浄化を可能とする高機能性材料であることを明らかにできた。

現在は、さらなるCEC向上の製造方法と真比重1.2以上のFWGのゼオライト化の研究を進めているとともに、リン除去を目的としたマグネシウムを含むマグネシウム系発泡廃ガラス(Mg-FWG)の開発に取り組んでいる。廃ガラスを主原料としたFWG、Ze-FWG、Mg-FWGを単独もしくは複合的に組み合わせることによって、利用目的に応じた水質浄化が可能となる。

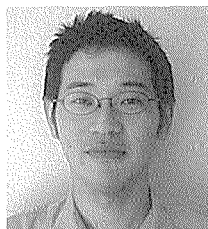
謝辞

本研究は、平成16年度佐賀大学低平地研究センタープロジェクト研究の助成および九州経済産業局の平成15年度地域新生コンソーシアム研究開発事業の一環である。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 財団法人河川環境管理財団：河川と栄養塩類—管理に向けての提言—、技報堂出版、2005。
- 2) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用、株式会社講談社、1987。
- 3) 安高進、原裕、田中健太、荒木宏之：ゼオライト化発泡ガラスの特性、土木学会第59回年次学術講演会講演概要集(DISC 2)、pp.409~410、2004。
- 4) 滝沢智、桃井清至、加納裕士：ゼオライト吸着—硝化脱窒法による低濃度アンモニア性窒素の除去、衛生工学研究論文集・第27巻、pp.107~116、1991。
- 5) 津野洋、宗宮功、西村文武：生物ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の除去特性に関する研究、土木学会論文集No.503/II-29、pp.159-166、1994。

著者略歴



田中 健太

(たなか けんた)

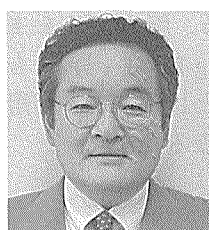
1998年 佐賀大学理工学部土木工学科卒業
2000年 佐賀大学工学系研究科建設工学専攻修了
現在 日本建設技術株式会社 技術研究所 修士(工学)



松尾 保成

(まつお やすなり)

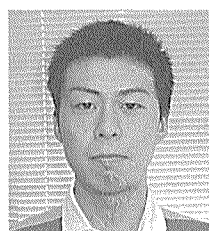
1984年 佐賀大学理工学部土木工学科卒業
 1986年 佐賀大学大学院理工学研究科修了
 1987年 松尾建設株式会社
 2003年 佐賀大学大学院工学系研究科博士後期課程修了
 現在 日本建設技術株式会社 技術研究所
 博士 (工学)



荒木 宏之

(あらき ひろゆき)

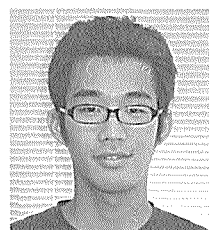
1978年 佐賀大学大学院修士課程修了
 2001年 佐賀大学低平地研究センター教授
 工学博士



松下 睦

(まつした あつし)

2005年 佐賀大学理工学部都市工学科 卒業
 2005年 佐賀大学大学院工学系研究科都市工学専攻



三島悠一郎

(みしま ゆういちろう)

2006年 佐賀大学理工学部都市工学科 卒業
 2006年 佐賀大学工学系研究科都市工学専攻